PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Integnationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

D06P 5/00, B41M 5/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/30749

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 16. Juli 1998 (16.07.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/IB98/00004

I C1/11598/00004

(22) Internationales Anmeldedatum: 6. Januar 1998 (06.01.98)

(30) Prioritätsdaten:

49/97

10. Januar 1997 (10.01.97) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): A. MESSERLI AG [CH/CH]; Sägereistrasse 29, CH-8152 Glattbrugg (CH).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAMBERG, Ulf [DE/DE]; Bivangweg 4, D-79798 Jestetten (DE). KUMMER, Peter [CH/CH]; Schaffhauserstrasse 234, CH-8213 Neunkirch (CH). STIBUREK, Ilona [CH/CH]; Köchlistrasse 6, CH-8004 Zürich (CH).
- (74) Anwalt: E. BLUM & CO.; Vorderberg 11, CH-8044 Zürich (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW.

MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: INK JET TRANSFER SYSTEMS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND THEIR USE IN A PRINTING PROCESS

(54) Bezeichnung: TINTENSTRAHL-TRANSFERSYSTEME, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG DERSELBEN FÜR EIN DRUCKVERFAHREN

(57) Abstract

An ink jet transfer system is disclosed, as well as a transfer printed product which is highly wash-resistant, colour-fast and environment-friendly, and a process for producing the same and its use in a printing process by means of the disclosed ink jet transfer system. The disclosed ink jet transfer system has a substrate, a hot-melt layer applied on the substrate and at least one ink-absorbing layer which comprises a mixture of a highly porous pigment and a binder. The molecules of the pigment and if required of the binder and hot-melt layer can form chemical bonds with the dyeing molecules of the ink.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird ein Tintenstrahl-Transfersystem bzw. Transferdruck, welches ein hohes Mass an Waschechtheit und Farbechtheit sowie gutes ökologisches Verhalten aufweist, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung und die Verwendung für ein Druckverfahren mit Hilfe des erfindungsgemässen Tintenstrahl-Transfersystems. Das erfindungsgemässe Tintenstrahl-Transfersystem umfasst ein Trägermaterial, eine auf dem Trägermaterial aufgebrachte Hotmeltschicht und mindestens eine Tintenaufnahmeschicht, wobei die mindestens eine Tintenaufnahmeschicht eine Mischung eines hochporösen Pigments und eines Bindemittels umfasst, wobei die Moleküle des Pigments und gegebenenfalls des Bindemittels und gegebenenfalls des Hotmelts zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit den Farbstoffmolekülen der Tinte befähigt sind.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland .	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JР	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

<u>Tintenstrahl-Transfersysteme</u>, <u>Verfahren</u> zu deren Herstellung und Verwendung derselben für ein Druckverfahren

Hinweis auf verwandte Anmeldungen

Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der schweizerischen Patentanmeldung Nr. 49/97 die am 10. Januar 1997 eingereicht wurde und deren ganze Offenbarung hiermit durch Bezug aufgenommen wird.

Technisches Gebiet

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tin-15 tenstrahl-Transfersystem bzw. Tintenstrahl-Transferdruck gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1, sowie Verfahren gemäss der unabhängigen Ansprüche 15 und 17.

Stand der Technik

20

5

Transferdrucke erfreuen sich einer grossen Beliebtheit, weil sie das Aufbringen von beliebigen graphischen Darstellungen, Mustern, Bildern oder Schriftbildern insbesondere auf Kleidungsstücke wie T-Shirts, 25 Sweatshirts, Hemden oder auch andere Textilsubstrate wie beispielsweise Mousepads ermöglichen. Von besonderem Interesse sind Tintenstrahl-Transfersysteme (Tintenstrahl-Transferdrucke), die den potentiellen Benutzern die Möglichkeit der individuellen Auswahl des elektronisch verarbeitbaren und mittels Computer abspeichbaren graphi-30 schen Darstellungen gibt und vom Benutzer letztendlich selbst auf seinem gewünschten Kleidungsstück bzw. einem anderen Textilsubstrat (Unterlage) aufgedruckt bzw. aufgebügelt werden kann. Dabei wird in einem ersten Schritt vom Benutzer des Transferdrucks mittels eines Computers 35 das gewünschte, elektronisch verarbeitete Bild erzeugt, welches vom Computer zu einem geeigneten Drucker, bei• WO 98/30749 PCT/IB98/00004

spielsweise einem Tintenstrahldrucker, geleitet wird, der wiederum das gewünschte Bild auf das Transfersystem, ausdruckt. Der so erzeugte Transferdruck muss dabei eine Beschaffenheit aufweisen, welcher die Weiterverwendung zum Aufdrucken auf beispielsweise ein Textilsubstrat erlaubt. Mit Hilfe eines geeigneten Transferdrucks wird die gewünschte graphische Darstellung auf das gewünschte Textilsubstrat zur Haftung aufgebracht. Üblicherweise werden graphische Darstellungen über einen Heissabzug und gegebenenfalls durch einen vorgängigen Kaltabzug auf das gewünschte Textilsubstrat appliziert.

In den letzten Jahren wurden grosse Anstrengungen unternommen, um die Heiss- Transfersysteme zu ver-15 bessern sowie den Aufdruck der gewünschten graphischen Darstellung auf das Textilsubstrat mit einer zufriedenstellenden Qualität zu ermöglichen.

So beschreibt beispielsweise US-5,242,739 ein bildaufnahmefähiges, wärmeempfindliches Transferpapier welches die folgenden Bestandteile umfasst: (a) ein fle-xibles zellulosehaltiges, ungewobenes, gewebeartiges Papier, welches eine obere und eine untere Oberfläche aufweist und (b) eine bildaufnahmefähige Schmelztransfer-Filmschicht, welche sich auf der oberen Oberfläche der Blattunterlage befindet, c) sowie gegebenenfalls eine Hotmeltzwischenschicht. Die Filmschicht besteht zu etwa 15 bis 80 Gewichts-% aus einem filmbildenden Bindemittel und zu etwa 85 bis etwa 20 Gew.-% aus einem pulverförmigen thermoplastischen Polymer, wobei das filmbildende Bindemittel und das thermoplastische Polymer einen Schmelzpunkt von zwischen etwa 65°C und 180°C aufweist.

US-5,501,902 stellt eine Weiterentwicklung von US-5,242,739 dar, welche ebenfalls aus einem Zwei-Schichtensystem besteht, wobei allerdings zur Verbesserung des Druckbildes noch ein Tintenviskositätsmittel - WO 98/30749 PCT/IB98/00004

enthalten ist. Ausserdem ist im Transferdruck von US-5,501,902 zur Verbesserung der Tintenaufnahmefähigkeit vorzugsweise noch ein kationisches, thermoplastisches Polymer enthalten.

5

Als Pigmente für die Aufnahme des Tintenfarbstoffes werden im Stand der Technik üblicherweise Polyester, Polyethylenwachs, Ethylen-Vinylacetat-Coplymere und als Bindemittel Polyacrylate, Styrol-Vinylacetat-Copolymere, Nitrilrubber, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Ethylenacrylat-Copolymere und Melaminharze genannt.

Die bekannten Tintenstrahl-Transfersysteme

15 sind bezüglich ihrer Fähigkeit gut aufgelöste Bilder auf ein Textilsubstrat zu übertragen durchaus erfolgreich, allerdings in bezug auf die Farbechtheit bzw. Waschfestigkeit unbefriedigend. Zwar können beliebige graphische Darstellungen in brauchbarer Qualität, beispielsweise auf Kleidungsstücke, aufgedruckt werden, aber diese werden beim Waschen verhältnismässig leicht wieder ausgewaschen, so dass die Farbe schnell wieder verblasst. Ausserdem setzt eine Reihe von auf dem Markt erhältlichen Produkten (enthaltend PVC oder Melaminharze) beim Bügelvorgang zum 25 Teil toxische Verbindungen frei, wie beispielsweise Allylchlorid oder Formaldehyd und sind daher vom Gesichtspunkt der Ökologie und der öffentlichen Gesundheit äusserst bedenklich.

Darstellung der Erfindung

Es war daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Tintenstrahl-Transfersystem bereitzustellen, welches insbesondere den oben genannten Nachteil der unbefriedigenden Farbechtheit bzw. Waschfestigkeit vermeidet und darüber hinaus ökologisch unbedenklich ist. . WO 98/30749 PCT/IB98/00004 4

Es war ausserdem ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Tintenstrahl-Transfersystemen mit hoher Farbechtheit bzw. Waschfestigkeit bereitzustellen.

5 Schliesslich war es ein Ziel der vorliegenden Erfindung ein Druckverfahren bereitzustellen, mit welchem mit Hilfe von Tintenstrahl-Transfersystemen graphische Darstellungen mit hoher Qualität bzw. mit hoher Farbechtheit bzw. Waschfestigkeit auf Textilsubstrate aufgedruckt 10 werden können.

Die oben genannten Ziele werden gemäss den unabhängigen Ansprüchen gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen aufgeführt.

15

30

Die Tintenstrahl-Transfersysteme gemäss der vorliegenden Erfindung umfassen ein Trägermaterial, eine auf dem Trägermaterial aufgebrachte Hotmeltschicht und mindestens eine auf der Hotmeltschicht aufgebrachte Tin-20 tenaufnahmeschicht, wobei die mindestens eine Tintenaufnahmeschicht eine Mischung eines hochporösen Pigments und eines Bindemittels umfasst und wobei die Moleküle des hochporösen Pigments und gegebenenfalls des Bindemittels und gegebenenfalls der Hotmeltschicht zur Ausbildung von 25 im wesentlichen chemischen Bindungen mit den Farbstoffmolekülen der Tinte befähigt sind. Während bei den herkömmlichen Tintenstrahl-Transfersystemen die entsprechenden Farbstoffe nach dem Aufdrucken auf das Textilsubstrat, beispielsweise durch Aufbügeln, vorwiegend mechanisch gebunden werden, sind die Farbstoffmoleküle der Tinte gemäss der vorliegenden Erfindung mittels chemischer Bindungen an die Moleküle des Pigments und des Bindemittels und gegebenenfalls des Hotmelts gebunden. Dies wird erfindungsgemäss dadurch erreicht, dass die 35 Moleküle des Pigments und gegebenenfalls des Bindemittels und gegebenenfalls des Hotmelts über reaktive Gruppen verfügen, welche zur Ausbildung von chemischen Bindungen

•WO 98/30749 5 PCT/IB98/00004

mit ebenfalls reaktiven Gruppen der Farbstoffmoleküle der Tinte befähigt sind.

Die Hotmeltschicht, welche sich direkt auf dem Trägermaterial befindet, ist ein wachsartiges Polymer, einfach schmelzbar und kann somit beispielsweise durch Aufbügeln zusammen mit der bedruckten Tintenaufnahmeschicht auf das Textilsubstrat übertragen werden, um anschliessend die Trägerschicht abzuziehen. Es ist die Hotmeltschicht, welche, dank ihrer wachsartigen Eigenschaften, verstärkt primär die Haftung zum Textilsubstrat.

Die Tintenaufnahmeschicht (Ink-Schicht) be15 findet sich auf der Hotmeltschicht und umfasst primär ein
hochporöses Pigment und ein Bindemittel. Das hochporöse
Pigment dient der zunächst mechanischen Aufnahme der Tinte beim Ausdrucken der gewünschten graphischen Darstellung, wobei eine maximale Porosität eine besonders hohe
20 Aufnahmefähigkeit gewährleistet. Bindemittel sind notwendig um die hochporösen Pigmente auf der Produktoberfläche zu binden um so die Verarbeitung (das Bedrucken)
des Tintenstrahl-Transfersystems zu ermöglichen.

Die chemischen Bindungen zwischen den Farbstoffmolekülen der Tinte und den Molekülen des Pigments sowie des Bindemittels werden unter anderem unter Zufuhr von Energie ausgebildet, beispielsweise beim Aufbügeln des erfindungsgemässen Tintenstrahl-Transfersystems auf das Textilsubstrat.

Für das Bedrucken des Tintenstrahl-Transfersystems, beispielsweise mittels Tintenstrahldrucker, werden auf dem Markt üblicherweise Säurefarbstoffe, beispielsweise Azofarbstoffe gemäss der Formel I, verwendet.

,WO 98/30749 6 PCT/IB98/00004

$$V$$
 $N=N$
 $N=N$

W = COOH X = H oder COOH Y & Z = H, COOH oder SO₃H R = H, CH₂COOH oder CH₂CH₂COOH

5

10

DESCRIPTION OF THE PROPERTY IS

(I)

Die Moleküle der Tintenfarbstoffe liegen vorwiegend in Lösung als Anionen vor und verfügen ebenfalls über reaktive Gruppen, welche die Ausbildung von chemi-15 schen Bindungen mit den reaktiven Gruppen der Pigmentmoleküle sowie gegebenenfalls der Bindemittelmoleküle erlauben. Bei den reaktiven Gruppen handelt es sich dabei in der Regel um eine oder mehrere Sulfonatgruppen oder Carboxylatgruppen pro Farbstoffmolekül. Unter geeigneten 20 Bedingungen, beispielsweise unter Erwärmen beim Aufbügeln des Tintenstrahl-Transfersystems auf das Textilsubstrat, können sich chemische oder eher ionogene Bindungen bzw. Zwischenvalenz-Bindungen zwischen den besagten Sulfonatgruppen bzw. Carboxylatgruppen und den reaktiven Gruppen, 25 beispielsweise Aminogruppen, des Pigments bzw. Bindemittels bilden, womit die Farbstoffmoleküle chemisch unter Ausbildung von z.B. Sulfonamiden (-SO2NH-R) bzw. Amidgruppierungen (-CONH-R) bzw. den eher zwitterionischen -30 SO₃ NH₃ +-R Gruppen fixiert werden.

Als Beispiel sei das Poly[1,2-bis(amino-methylcyclohexyl)ethan-adipinsäureamid] der Formel (II) genannt, welches mit seinen terminalen Aminogruppen bei Umsetzung mit den Säuregruppen eines Azofarbstoffes die erfindungsgemässen chemischen Bindungen (Sulfonamid-gruppen bzw. Säureamidgruppen) erzeugen.

PCT/IB98/00004 WO 98/30749 7

$$H = \begin{bmatrix} \text{NHCH}_2 & \text{CH}_2 \end{pmatrix}_2 - \begin{bmatrix} \text{CH}_2 \end{pmatrix}_2 - \begin{bmatrix} \text{CH}_2 \end{pmatrix}_4 - \begin{bmatrix} \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} \end{bmatrix}_n NH_2$$

$$(II)$$

Wege zur Ausführung der Erfindung

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen Tintenstrahl-Transfersystem aus einem hochporösen Pigment und einem Bindemittel, wobei mindestens eine der beiden Komponenten, insbesondere das in grösseren Mengen vorhandene Pigment, über reaktive Aminogruppen verfügt, die zur Ausbildung von chemischen Bindungen zu den Farbstoffmolekülen der Tintenflüssigkeit befähigt sind.

20

25

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Tintenaufnahmeschicht ein hochporöses Polyamidpigment und ein Bindemittel bestehend aus einem löslichen Polyamid, wobei die terminalen, freien Aminogruppen des Polyamidpigments und des Polyamid-Bindemittels zur Fixierung von reaktiven Gruppen, beispielsweise Sulfonatgruppen oder Carboxylatgruppen, der Farbstoffmoleküle befähigt sind. Dadurch kann sowohl mit der Pigmentkomponente, als auch mit der 30 Bindemittelkomponente eine chemische Fixierung der Farbstoffmoleküle erreicht werden.

Neben dem erfindungsgemässen Erfordernis der Fähigkeit zur Ausbildung von chemischen Bindungen zwi-35 schen den Farbstoffmolekülen der Tinte und den Molekülen des Pigments sowie des Bindemittels, muss das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss der vorliegenden Erfindung

. WO 98/30749 8 PCT/IB98/00004

eine hohe Absorptionsfähigkeit, bzw. Aufnahmefähigkeit von Tinte aufweisen, um so ein klares Druckbild zu gewährleisten. Dieses Erfordernis wird durch Bereitstellung eines Pigments, vorzugsweise eines Polyamidpigments, mit hoher Porosität erzielt.

Die Auswahl des bevorzugten Polyamidpigments ist ausgesprochen kritisch, denn es hat sich gezeigt, dass über den Porositätsgrad des Polyamidpigments die Tintenaufnahmefähigkeit des Tintenstrahl-Transfersystems entscheidend beeinflusst wird.

Die Polyamidpigmente, welche für die Tintenstrahl-Transfersysteme gemäss der vorliegenden Erfindung verwendet werden, weisen vorzugsweise eine sphärische, beispielsweise eine kugelförmige, Geometrie und eine möglichst hohe innere Oberfläche auf. Die Korngrössen der erfindungsgemäss eingesetzten Polyamidpigmente bewegen sich in einem Bereich von ungefähr 5 µm und etwa 45 µm, wobei ein Bereich von 5 bis 20 µm besonders bevorzugt ist. Je grösser die Korngrösse der Polyamidpigmente ist, desto mehr wird die Oberfläche der besagten Pigmente geschlossen und somit die Tintenaufnahmefähigkeit verringert bzw. sogar verunmöglicht. Die innere Oberfläche des hochporösen Pigments beträgt mindestens etwa 15 m²/g, vorzugsweise liegt sie zwischen etwa 20-30 m²/g.

Es hat sich gezeigt, dass insbesondere ein Polyamidpigment mit der Handelsbezeichnung "Orgasol" die erforderlichen Eigenschaften, insbesondere die hochgradige Porosität, aufweist.

Ein hochporöses Polyamidpigment mit einer in30 neren Oberfläche von mindestens etwa 15 m²/g und Korngrössen von ungefähr 5 μm und etwa 45 μm wird mittels
anionischer Polyaddition und einem anschliessenden kontrollierten Fällungsprozess gewonnen. Im Unterschied zu
den herkömmlichen Herstellungsverfahren, in welchen ein
35 Polyamidkondensationsprodukt, beispielsweise als Granulat) hergestellt wird, welches dann vermahlen wird, werden die erfindungsgemässen Polyamidpigmente regelrecht

10

· WO 98/30749 PCT/IB98/00004 9

gezüchtet und das Wachstum der Pigmente bei Erreichen der gewünschten Korngrösse abgebrochen. 85-95% des so erhaltenen Polyamidpigments weisen die gewünschte Form und Korngrösse auf, während nur maximal 15% eine kleinere 5 oder grössere Korngrösse aufweisen.

Bei einer Tintenaufnahmeschicht, in welcher hochporöse Polyamide als Pigmente verwendet werden, besteht das Bindemittel vorzugsweise ebenfalls aus einem Polyamid. Das als Bindemittel verwendete Polyamid ist in 10 seiner Beschaffenheit vom Polyamidpigment insofern verschieden, als es als Lösung eingesetzt wird und deshalb keine spezielle Formerfordernisse erfüllen muss. Die Verwendung von Polyamid als Bindemittel ist daher weniger kritisch. Es muss lediglich in einem geeigneten Lösungs-15 mittel, beispielsweise Alkohol bzw. einem Alkohol-Wassergemisch, löslich sein und vorzugsweise über freie terminale Aminogruppen verfügen, mit deren Hilfe Farbstoffmoleküle, beispielsweise Sulfongruppen von Azofarbstof-20 fen, oder Estergruppen fixiert werden können.

Das Verhältnis von hochporösem Pigment und dem Bindemittel in der Tintenaufnahmeschicht des erfindungsgemässen Tintenstrahl-Transfersystems beträgt zwischen ungefähr 5:1 und 1:1, vorzugsweise 3:1 und 2:1, und ganz besonders bevorzugt 2,4:1.

25

35

DNICTOCIO - MICH DRIGOTADA 1 1 -

Die Hotmeltschicht im Tintenstrahl-Transfersystem befindet sich direkt auf dem abziehbaren Trägermaterial und dient dazu die vom Tintenstrahldrucker 30 aufgedruckte graphische Darstellung auf das Textilsubstrat zu übertragen. Diese Übertragung wird beispielsweise durch einen Kaltabzug, d.h. durch Aufbügeln, Abkühlen und Abziehen der Trägerschicht, bewirkt. Beim Aufbügeln wird dabei zuerst die Hotmeltschicht zum Schmelzen gebracht, welche dann die vom Tintenstrahldrucker auf das Transfersystem aufgedruckte TintenaufWO 98/30749 10 PCT/IB98/00004

nahmeschicht auf das Textilsubstrat überträgt. Dabei werden Zwischenräume zwischen den Pigment- und Bindemittelteilchen vom zuerst geschmolzenen Hotmelt aufgefüllt, bevor die Pigmente dann auch weitgehend geschmolzen bzw. angeschmolzen sind.

Der Hotmelt ist im Gegensatz zum hochporösen Pigment und zum Bindemittel wachsartig, d.h. er kann leichter geschmolzen werden. Üblicherweise schmelzen Hotmelts in einem Bereich von etwa 100-120°C, während die hochporösen Pigmente vorzugsweise in einem Bereich von etwa 120-180°C, vorzugsweise 140-160°C schmelzen. Ein üblicher Hotmelt ist beispielsweise eine Ethylenacrylsäure-Copolymer-Dispersion.

- Besonders bevorzugt sind allerdings Hotmelts, welche ihrerseits auch über reaktive Gruppen zur Fixierung von Tintenfarbstoffmolekülen verfügen. Dadurch kann noch mehr Farbstoff gebunden werden, womit die Wascheigenschaften, d.h. die Waschbeständigkeit und Farbechtheit der aufgedruckten graphischen Darstellung besonders hoch eingestellt werden kann. Bevorzugt wird daher ein Hotmelt bestehend aus einem Polyethylencopolymer mit einem Polyamidanteil verwendet.
- Weitere Zusatzstoffe können im TintenstrahlTransfersystem gemäss der vorliegenden Erfindung noch
 enthalten sein, allerdings ist bei der Verwendung solcher
 Zusatzstoffe darauf zu achten, dass sich dadurch nicht
 die Waschfestigekeit des letztendlichen Transferdrucks
 verschlechtert. Aus verfahrenstechnischen Gründen ist
 beispielsweise die Verwendung eines Dispergieradditivs
 für organische Pigmente zur Herstellung des erfindungsgemässen Tintenstrahl-Transfersystems sinnvoll.
- Als Trägermaterial kann für den Kaltabzug jedes Trennpapier verwendet werden, bevorzugt wird ein hitzebeständiges Papier, beispielsweise Silikonpapier

verwendet. Beim Heissabzug dagegen wird vorzugsweise Normalpapier verwendet.

Neben dem Tintenstrahl-Transfersystem selbst besteht ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung im 5 Verfahren zu dessen Herstellung. Das Beschichtungsverfahren umfasst die folgenden Schritte:

- a) Auftragen einer Hotmeltschicht auf ein Trägermaterial, beispielsweise Silikonpapier, mit Hilfe eines Beschichtungsmittels, beispielsweise einer Be10 schichtungsmaschine, wobei eine Schichtdicke von ungefähr 30 bis 40 µm eingestellt wird, danach Trockenen der Hotmeltschicht, und
 - b) Auftragen einer ersten Tintenaufnahmeschicht-Dispersion auf die Hotmeltschicht, und gegebenenfalls
- c) Auftragen einer zweiten und gegebenenfalls weiteren Tintenaufnahmeschicht-Dispersion auf die erste Tintenaufnahmeschicht, so dass eine Gesamtschichtdicke der Tintenaufnahmeschicht von ungefähr 20-35 µm erreicht 20 wird,
 - d) Trocknen des Tintenstrahl-Transfersystems.

Das zweimalige/mehrmalige Auftragen Tintenaufnahmeschicht hat den Vorteil, dass eine glatte und gleichmässige Oberfläche sowie eine Tintenaufnahmeschicht mit ausgeglichener Schichtdicke gebildet wird, wodurch das Druckverfahren bzw. das resultierende Druckbild positiv beeinflusst werden.

Die auf das Textilsubstrat zu applizierende graphische Darstellung wird zunächst auf das so erhaltene Tintenstrahl-Transfersystem über einen üblichen Drucker, beispielsweise einen Tintenstrahldrucker (Ink-jet-plotter), spiegelverkehrt aufgedruckt und anschliessend auf das gewünschte Textilsubstrat, beipielsweise ein T-shirt bei einer Temperatur von zwischen etwa 150 und 220°C, vorzugsweise von 190°C, während mindestens 10 Sekunden

. WO 98/30749 PCT/IB98/00004

aufgebügelt. Die oberste Schicht ist das Trägermaterial, welches nach dem Applizieren der graphischen Darstellung und vorzugsweise nach dem Abkühlen abgezogen und verworfen wird (Kaltabzug). Als bevorzugte Trägerschicht wird ein hitzebeständiges Silikonpapier verwendet. Die auf diese Weise (Kaltabzug) erhaltene aufgedruckte graphische Darstellung ist glatt und glänzend.

Bevorzugt wird anschliessend noch ein Heiss-10 abzug durchgeführt, um die Waschbarkeit, die Atmungsaktivität des kaltabgezogenen und versiegelten Textilsubstrats zu verbessern. Ausserdem beseitigt der Heissabzug noch ein allfällig unerwünschten Glanz und unterbindet ein Verlaufen der Farbstoffe beim Waschvorgang. Daher 15 wird weisses Normalpapier oder einseitig silikonisiertes Papier mit der Silikonseite auf das kaltabgezogene Textilsubstrat mit der bereits aufgedruckten graphischen Darstellung bei einer Temperatur bei der der Hotmelt schmilzt während ungefähr 10 Sekunden aufgebügelt und 20 schnell abgezogen. Dabei wird die im Kaltabzug aufgedruckte Schicht mikroskopisch aufgeraut und die Textilfasern werden von der wachsartigen Mischung bestehend aus bedrucktem Hotmelt und Tintenaufnahmeschicht besser durchdrungen, während nach dem Kaltabzug primär nur eine folienartige Oberflächenhaftung erzielt wird. 25

Im folgenden soll nun die vorliegende Erfindung anhand von zwei Beispielen verdeutlicht werden, wobei die Beispiele nicht als beschränkend auf den Schutzbereich anzusehen sind.

Beipiel 1

Herstellung eines Tintenstrahl-Transfersystems

In einem ersten Schritt wird die Hotmeltschicht auf das Trägermaterial aufgetragen: Dabei wird

. WO 98/30749 PCT/IB98/00004

auf Silikonpapier mit einer Schichtdicke von 0,1 mm mit einem Ethylencopolymer, welches mit Polyamid im Verhältnis von 60:40 verschnitten ist, auf eine Schichtdicke von $30~\mu m$ beschichtet.

Die Tintenaufnahmeschicht wird parallel hergestellt: ein Ethanol/Wassergemisch im Verhältnis von 3:1 wird vorgelegt und ein lösliches Polymamid-Bindemittel wird darin unter Erwärmen auf 45°C gelöst. Anschliessend wird das hochporöse Polyamidpigment "Orgasol 3501 EX D NAT1" mit einer Korngrösse von 10 µm sowie einer inneren Oberfläche von etwa 25 m²/g Pigment in die Lösung eindispergiert.

Um die Dispersion zu stabilisieren, wird ein von der Firma Coatex vertriebenes, für organische Pig15 mente vorgesehenes, Dispergieradditif mit der Produktbezeichnung COADIS 123K eingebracht und die Dispersion während 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Auf die feste Hotmeltschicht wird nun die Dispersion enthaltend die Tintenaufnahmeschicht in zwei 20 Durchgängen aufgetragen. Im ersten Durchgang wird eine Schichtdicke von 15 μm und im zweiten Durchgang eine Schichtdicke von 10 μm aufgegetragen, womit sich eine Gesamtschichtdicke der Tintenaufnahmeschicht von 25 μm ergibt.

- Schliesslich lässt man die Lösungsmittel verdunsten, um so eine feste Tintenaufnahmeschicht zu erhalten, auf welche die gewünschte graphische Darstellung mittels eines Tintenstrahldruckers aufgedruckt werden kann.
- 30 Die gewünschten Folien können beliebig für die erforderlichen Bedürfnisse zurechtgeschnitten werden.

- WO 98/30749 PCT/IB98/00004

Beispiel 2

Verwendung eines Tintenstrahl-Transfersystem zum Druck

Das in Beispiel 1 hergestellte Tintenstrahl-Transfersystem wird verwendet, um eine graphische Darstellung auf ein T-shirt aufzudrucken. Dabei wird im ersten Schritt die gewünschte elektronisch verarbeitbare und gespeicherte graphische Darstellung vom Computer mittels eines Tintenstrahldruckers spiegelverkehrt auf das Blatt ausgedruckt, welches im Beispiel 1 als Tintenstrahl-Transfersystem erhalten wurde.

Anschliessend wird der Ausdruck mit der Farbseite auf die gewünschte Seite des ausgewählten T-shirts aufgelegt und mittels eines heissen Bügeleisen (Temperatur von ungefähr 190°C) während 10 Sekunden aufgebügelt. Danach wird das so bearbeitete T-shirt auf etwa Raumtemperatur abgekühlt und das Trägermaterial, d.h. das Silikonpapier abgezogen. Das so erhaltene Bild ist glänzend und glatt.

Im nächsten Schritt wird jetzt ein normales weisses Blatt Papier auf den Aufdruck aufgebracht und erneut während 10 Sekunden bei einer Temperatur von ungefähr 190°C aufgebügelt. Ohne abkühlen zu lassen, wird das Papier gleichmässig und schnell, ohne zu reissen abgezogen. Mit dem Heissabzug wird die Flexibilität verstärkt, eine bessere Waschbarkeit und volle Atmungsaktivität sowie ein angenehmer Griff erzielt.

Während in der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Ausführungen der Erfindung beschreiben sind, ist klat darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf diese beschränkt ist und in auch anderer Weise innerhalb des Umfangs der folgenden Ansprüche ausgeführt werden kann.

Ansprüche

- 1. Ein Tintenstrahl-Transfersystem umfassend ein Trägermaterial, eine auf dem Trägermaterial aufge5 brachte Hotmeltschicht und mindestens eine Tintenaufnahmeschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Tintenaufnahmeschicht eine Mischung eines hochporösen Pigments und eines Bindemittels umfasst, wobei die Moleküle des Pigments zur Ausbildung von chemischen
 10 Bindungen mit den Farbstoffmolekülen der Tinte befähigt sind.
- Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss
 Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich die
 Moleküle des Bindemittels zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit den Farbstoffmolekülen der Tinte befähigt sind.
- 3. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss 20 Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich die Moleküle des Hotmelts zur Ausbildung von chemischen Bindungen mit den Farbstoffmolekülen der Tinte befähigt sind.
- 4. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das hochporöse Pigment und gegebenenfalls das Bindemittel und gegebenenfalls der Holtmelt über reaktive Gruppen verfügen, welche zur Ausbildung von chemischen Bindungen zu den Farbstoffmolekülen, insbesondere zu Azofarbstoffmolekülen oder Säurefarbstoffmolekülen, der Tinte in der Lage sind.
- 5. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss 35 Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven Gruppen Aminogruppen sind.

- 6. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das hochporöse Pigment ein hochporöses Polyamidpigment enthält oder daraus besteht und dass das Bindemittel ein lösliches Polyamid enthält oder daraus besteht und dass der Hotmelt gegebenenfalls ein Polyamid enthält oder daraus besteht.
- 7. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss
 10 Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das hochporöse
 Polyamidpigment mittels anionischer Polyaddition und
 anschliessendem kontrolliertem Fällungsprozess gewonnen
 wird, wobei die Korngrössen durch Abbrechen der Fällung
 eingestellt werden.

15

8. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das hochporöse Pigment eine Oberfläche von mindestens etwa 15 $\rm m^2/g$ aufweist, vorzugsweise von etwa 20-30 $\rm m^2/g$.

20

- 9. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die hochporösen Pigmente eine mittlere Korngrösse von ungefähr etwa 5-25 μ m, vorzugsweise etwa 5-15 μ m, aufweisen.
- 10. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis zwischen hochporösem Pigment und dem 30 Bindemittel zwischen ungefähr 5:1 und 1:1, vorzugsweise 3:1 und 2:1 und ganz besonders bevorzugt 2,4:1 beträgt.
- 11. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss
 einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
 35 dass die Hotmeltschicht eine Mischung aus einem Verschnitt umfassend eine Ethylenacrylsäure-Copolymer und

einem Polyamid, welches über reaktive terminale Aminogruppen verfügt, enthält oder daraus besteht.

- 12. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss 5 einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht aus einem hitzebeständigem Trennpapier, vorzugsweise Silikonpapier besteht.
- 13. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss 10 Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht nur einseitig, auf der Hotmeltseite, aus hitzebeständigen Silikonpapier besteht.
- 14. Das Tintenstrahl-Transfersystem gemäss 15 einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich noch ein Dispergieradditiv für organische Pigmente enthalten ist.
- 15. Verfahren zur Herstellung eines Tinten-20 strahl-Transfersystems gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, umfassend die folgenden Schritte:
 - a) Auftragen einer Hotmeltschicht auf einem Trägermaterial, wobei eine Schichtdicke von ungefähr 30 bis 40 µm eingestellt wird, und
- b) Auftragen von mindestens einer Tintenaufnahmeschicht-Dispersion auf die Hotmeltschicht so dass eine Gesamtschichtdicke der Tintenaufnahmeschicht von ungefähr 20-35 µm erreicht wird, und
 - c) Verdampfenlassen der Lösungsmittel.

- 16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Tintenaufnahmeschichten aufgetragen werden.
- 17. Verfahren zum Bedrucken von Textilsubtraten dadurch gekennzeichnet, dass eine graphische Darstellung vom Computer über einen Drucker auf das Tinten-

strahl-Transfersystems gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14 spiegelverkehrt aufgedruckt wird und anschliessend auf das Textilsubstrat heiss aufgebügelt wird und dass das Trägermaterial nach dem Abkühlen kalt abgezogen wird.

5

18. Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Kaltabzug noch ein Heissabzug durchgeführt wird.

Int ional Application No PCT/IB 98/00004

			·
A. CLASS IPC 6	BIFICATION OF SUBJECT MATTER D06P5/00 B41M5/00		
According t	to International Patent Classification(IPC) or to both national classific	cation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
	locumentation searched (classification system followed by classificati	ion symbols)	
IPC 6	D06P B41M		
Documenta	ation searched other than minimumdocumentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data ba	ise and, where practical, search terms used)
С. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
А	US 5 501 902 A (KRONZER FRANCIS (March 1996	J) 26	1-18
	cited in the application see the whole document ———	:	
А	US 4 767 420 A (MEHL WOLFGANG ET August 1988 see the whole document	T AL) 30	1-18
Α	EP 0 649 753 A (CANON KK) 26 Apri see page 6, column 10, line 50 - column 13, line 53		1-18
А	EP 0 661 168 A (CANON KK) 5 July see the whole document	1995	1-18
	-	-/	
			<u> </u>
X Furth	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in	n annex.
° Special ca	itegories of cited documents :	"T" later document published after the inter	national filing data
	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with	the application but
	lered to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention	
filing d	late	"X" document of particular relevance; the c cannot be considered novel or cannot	laimed invention
	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do	cument is taken alone
citation	n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the ci cannot be considered to involve an inv	ventive step when the
other n	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is combined with one or mo ments, such combination being obviou	re other such docu-
	ent published prior to the international filing date but nan the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent to	•
Date of the a	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sear	
10	0 March 1998	25/03/1998	
Name and m	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Blas, V	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Inte onal Application No
PCT/IB 98/00004

2.40	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
(Continu	Action) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
педогу "	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
	EP 0 524 635 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 27 January 1993 see the whole document	1-18			
1	EP 0 227 245 A (CANON KK) 1 July 1987 see the whole document	1-18			
4	US 5 487 614 A (HALE NATHAN S) 30 January 1996 see the whole document	17,18			
Α	GB 2 189 436 A (OLIVEIRA AMANDA UCHOA D) 28 October 1987 see the whole document	17,18			

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

information on patent family members

Int ional Application No
PCT/IB 98/00004

					!	,	,
	atent documen d in search rep		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	5501902	Α	26-03-96	CA	2145891	Α	29-12-95
US	4767420	Α	30-08-88	AU AU	567380 3653484		19-11-87 20-06-85
				BR	8406398		06-08-85
				CA	1231803		26-01-88
				EG	16000		30-04-87
				EP	0146504		26-06-85
				FI	844583		17-06-85
				GB	2151264		17-07-85
				GB	2187209		03-09-87
				HK	44489		09-06-89
				HK	58089		28-07-89
				IN JP	161851 1438538		13-02-88 19-05-88
				JP	60185887		21-09-85
				JP	62045360		25-09-87
				0A	7900		20-11-86
				US	4664670		12-05-87
EP	0649753	Α	26-04-95	JP	7145576	Α	06-06-95
ΕP	0661168	Α	05-07-95	JP	8118787		14-05-96
				JP	8025794		30-01-96
				JP	7266689		17-10-95
				AU CA	8182694 2138734		06-07-95
				CN	1115284		29-06-95 24-01-96
				JP	7257017		09-10-95
 ЕР	0524635	 А	27-01-93	JP	5221115	A	31-08-93
					69201413		23-03-95
						T	27 - 07-95
				FR	2691989		10-12-93
				US 	5302437	A	12-04-94
ΞP	0227245	Α	01-07-87	JP	1868186		26-08-94
					62140878		24-06-87
				JP	1839529		25-04-94
			•	JP	62140879	А	24-06-87

.nformation on patent family members

PCT/IB 98/0004

EP 0227245 A JP 1863683 C 08-08-94 JP 62142680 A 26-06-87 DE 3688970 D 07-10-93 DE 3688970 T 13-01-94 US 4785313 A 15-11-88 US 5487614 A 30-01-96 US 5431501 A 11-07-95 US 5302223 A 12-04-94 AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 552317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5575873 A 19-11-96 US 5575873 A 17-09-96 US 5564988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A, C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A, B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93	Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3688970 D 07-10-93 DE 3688970 T 13-01-94 US 4785313 A 15-11-88 US 5487614 A 30-01-96 US 5431501 A 11-07-95 US 5302223 A 12-04-94 AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 56401023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 55488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5558813 A 17-09-96 US 564988 A 08-07-97 US 564988 A 08-07-97 US 5640180 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 52486518 A 21-09-93	EP 0227245 A		JP 1863683 C	08-08-94
DE 3688970 T 13-01-94 US 4785313 A 15-11-88 US 5487614 A 30-01-96 US 5431501 A 11-07-95 US 5302223 A 12-04-94 AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5640123 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 55488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5644988 A 08-07-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 DE 4191525 T 27-08-92 DE 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5248518 A 21-09-93				26-06-87
US 4785313 A 15-11-88 US 5487614 A 30-01-96 US 5431501 A 11-07-95				
US 5487614 A 30-01-96 US 5431501 A 11-07-95 US 5302223 A 12-04-94 AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5564988 A 08-07-97 US 564988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5302223 A 12-04-94 AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5522317 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5544988 A 08-07-97 US 5644988 A 08-07-97 US 5544988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93			US 4785313 A	15-11-88
AU 1909595 A 29-08-95 CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 552317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5544988 A 08-07-97 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 920852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93	US 5487614 A	30-01-96		-
CA 2182985 A 17-08-95 EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5575813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5644988 A 08-07-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
EP 0746461 A 11-12-96 JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5555813 A 17-09-96 US 55644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
JP 9509109 T 16-09-97 W0 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
WO 9521739 A 17-08-95 US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5544988 A 08-07-97 US 5544988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5601023 A 11-02-97 US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5642141 A 24-06-97 US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5640180 A 17-06-97 US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 920852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5488907 A 06-02-96 US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5522317 A 04-06-96 US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5575877 A 19-11-96 US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5555813 A 17-09-96 US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5644988 A 08-07-97 US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5590600 A 07-01-97 AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
AU 649261 B 19-05-94 CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
CA 2067120 A,C 10-01-92 DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 WO 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
DE 4191525 T 27-08-92 ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
ES 2073338 A 01-08-95 NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
NL 9120005 T 01-07-92 SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
SE 505819 C 13-10-97 SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
SE 9200690 A 06-03-92 W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
W0 9200852 A 23-01-92 US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93		•		
US 5248363 A 28-09-93 GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
GB 2254049 A,B 30-09-92 US 5246518 A 21-09-93				
US 5246518 A 21-09-93				
GB 2189436 A 28-10-8/ NONE	00 0100406 4			
	GB 2189436 A	28-10-87	NONE	

nn enales Aktenzeichen

PCT/IB 98/00004

A. KLASS IPK 6	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES D06P5/00 B41M5/00				
Nach der In	eternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK			
	RCHIERTE GEBIETE				
IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb D06P B41M	ole)			
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen		
wanrend de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)		
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		-		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	US 5 501 902 A (KRONZER FRANCIS (J) 26.März	1-18		
	in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument 				
Α	US 4 767 420 A (MEHL WOLFGANG ET 30.August 1988	Γ AL)	1-18		
	siehe das ganze Dokument 				
Α	EP 0 649 753 A (CANON KK) 26 Aprisiehe Seite 6, Spalte 10, Zeile 58, Spalte 13, Zeile 53		1-18		
A	EP 0 661 168 A (CANON KK) 5.Juli siehe das ganze Dokument	1995	1-18		
		-/			
X Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie			
"A" Veröffer aber ni	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, Icht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	worden ist und mit der zum Verständnis des der		
Anmele L" Veröffer	michang, die geeighet ist, einen Enontalsanspruch zweheinalt er-	Theorie angegeben ist"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf		
andere soll od	scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtel werden anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung				
soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach					
dem be	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Absendedatum des internationalen Rec			
	D.März 1998	25/03/1998	aner chemberichts		
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Blas, V				

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

PCT/IB 98/00004

			3/00004
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile	Betr. Anspruch Nr.
Α	EP 0 524 635 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 27.Januar 1993 siehe das ganze Dokument		1-18
A	EP 0 227 245 A (CANON KK) 1.Juli 1987 siehe das ganze Dokument		1-18
A	US 5 487 614 A (HALE NATHAN S) 30.Januar 1996 siehe das ganze Dokument		17,18
A	GB 2 189 436 A (OLIVEIRA AMANDA UCHOA D) 28.Oktober 1987 siehe das ganze Dokument		17,18
		N.	
		:	•

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlich. "en, die zur selben Patentlamilie gehören

PCT/IB 98/0004

Im Recherchenbericht ngeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5501902 A	26-03-96	CA 2145891 A	29-12-95
US 4767420 A	30-08-88	AU 567380 B AU 3653484 A BR 8406398 A CA 1231803 A EG 16000 A EP 0146504 A FI 844583 A GB 2151264 A,B GB 2187209 A,B HK 44489 A HK 58089 A IN 161851 A JP 1438538 C JP 60185887 A JP 62045360 B OA 7900 A US 4664670 A	19-11-87 20-06-85 06-08-85 26-01-88 30-04-87 26-06-85 17-06-85 17-07-85 03-09-87 09-06-89 28-07-89 13-02-88 19-05-88 21-09-85 25-09-87 20-11-86 12-05-87
EP 0649753 A	26-04-95	 JP 7145576 A	06-06-95
EP 0661168 A	05-07-95	JP 8118787 A JP 8025794 A JP 7266689 A AU 8182694 A CA 2138734 A CN 1115284 A JP 7257017 A	14-05-96 30-01-96 17-10-95 06-07-95 29-06-95 24-01-96 09-10-95
EP 0524635 A	27-01-93	JP 5221115 A DE 69201413 D DE 69201413 T FR 2691989 A US 5302437 A	31-08-93 23-03-95 27-07-95 10-12-93 12-04-94
EP 0227245 A	01-07-87	JP 1868186 C JP 62140878 A JP 1839529 C JP 62140879 A	26-08-94 24-06-87 25-04-94 24-06-87

Angaben zu Veröffentlichu. 🧺n, die zur selben Patentfamilie gehören

Ints :::ales Aktenzeichen
PCT/IB 98/00004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0227245 A		JP 1863683 C JP 62142680 A DE 3688970 D DE 3688970 T	08-08-94 26-06-87 07-10-93 13-01-94
		US 4785313 A	15-11-88
US 5487614 A	30-01-96	US 5431501 A US 5302223 A AU 1909595 A	11-07-95 12-04-94 29-08-95
		CA 2182985 A EP 0746461 A JP 9509109 T WO 9521739 A	17-08-95 11-12-96 16-09-97
		WO 9521739 A US 5601023 A US 5642141 A US 5640180 A	17-08-95 11-02-97 24-06-97 17-06-97
		US 5488907 A US 5522317 A US 5575877 A	06-02-96 04-06-96 19-11-96
		US 5555813 A US 5644988 A US 5590600 A	17-09-96 08-07-97 07-01-97
		AU 649261 B CA 2067120 A,C DE 4191525 T	19-05-94 10-01-92 27-08-92
		ES 2073338 A NL 9120005 T SE 505819 C	01-08-95 01-07-92 13-10-97
		SE 9200690 A WO 9200852 A US 5248363 A	06-03-92 23-01-92 28-09-93
		GB 2254049 A,B US 5246518 A	30-09-92 21-09-93
GB 2189436 A	28-10-87	KEINE	